

Charakterisierung kommerzieller Gassensoren zur Detektion von Verderbsmarkern in Kuhmilch

Maximilian Köhne^{1,3}, Michael Henfling^{2,4}, Kristina Amtmann⁵, Andrea Büttner^{1,5}, Gina Zeh¹, Sabine Trupp^{2,4}, Tilman Sauerwald^{1,3}

¹Fraunhofer IVV Freising, ²Fraunhofer EMFT München, ³Universität des Saarlands, Saarbrücken, ⁴Universität der Bundeswehr München, ⁵Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Lehrstuhl für Aroma- und Geruchsforschung

Einleitung

Frische Kuhmilch ist als Rohprodukt besonders anfällig für Verderbsprozesse, welche die Qualität beeinträchtigen. Diese Beeinträchtigungen können durch die Entstehung von Fehlparmen aufgrund chemischer Zersetzung, beispielsweise durch Lichteinfluss oder Wärme erfolgen, oder durch einen mikrobiellen Verderb hervorgerufen werden [1]. Durch eine frühzeitige Detektion kann dem entgegengewirkt und die Lebensmittelsicherheit und -qualität gewährleistet werden. Während des Verderbsprozesses bilden sich charakteristische Gerüche, bestehend aus einer Vielzahl volatiler organischer Komponenten (engl. *volatile organic compounds*, VOCs), die eine Qualitätsbeeinträchtigung signalisieren [2, 3]. Eine Detektion dieser Verderbsmarker kann daher zum Erkennen von Qualitätsänderungen beitragen. Eines der gängigsten Analyseverfahren ist hierbei zum Beispiel die Analytik der mikrobiellen Probenbelastung. Auch kann eine laborgestützte detektorgekoppelte Gaschromatographie beispielsweise zur Kontrolle eingesetzt werden und eignet sich zur Verderbsmarker-Identifikation. Sie ist jedoch mit einem hohen Geräteaufwand verbunden. Generell sind diese Methoden daher in aller Regel entweder nicht spezifisch zur Aufklärung von Fehlparmen geeignet, oder aber ressourcen-, zeit- und personalintensiv. Sie eignen sich daher nur für stichprobenartige Kontrollen und sind meist standortgebunden. Eine kontinuierliche Untersuchung der Qualität bedarf daher eines dauerhaft messenden, kostengünstigen (im Vergleich zur konventionellen GC) und schnellen Sensorik- und Analysesystems.

In dieser Arbeit werden daher die ersten Schritte zur Entwicklung eines Messsystems von Verderbsmarkern, basierend auf Halbleitersensoren (MOS-Sensor; engl. *metal oxide semiconductor sensor*) gezeigt [4]. Zunächst wurde eine Laboranalyse zur Bestimmung der zu detektierenden Marker durchgeführt. Dazu wurden frische Rohmilchproben (Gut- und Schlechtproben) von umliegenden bayrischen Höfen bereitgestellt und anschließend durch das *Solvent Assisted Flavour Evaporation* (SAFE) Verfahren isoliert [5] und mittels GC-MS (Gaschromatographie-Massenspektrometrie) und

GC-O (Gaschromatographie-Olfaktometrie) auf spezifische Verderbsmarker analysiert. Auf Basis von Retentionsindizes zweier Gaschromatographiesäulen mit unterschiedlicher Polarität wurden einzelne, in der Milch gebildete VOCs durch die Aufnahme von Massenspektren identifiziert und mit den jeweiligen Geruchseindrücken korreliert. Basierend auf diesen vorläufigen eigenen Ergebnissen wurden 3-Methyl-1-butanol und, zunächst ergänzend aus der Literatur [6, 7], 1-Pentanol und 1-Hexanol als potentielle Fehlparmen und somit Verderbsmarker ausgewählt (siehe Tabelle 1).

Im nächsten Schritt wurden kommerziell verfügbare und handelsübliche MOS-Sensoren für die systemspezifische Entwicklung hinsichtlich ihrer Detektionseigenschaften gegenüber den genannten Verderbsmarkern charakterisiert. Hierfür wurden die VOC-Sensoren SGP 40 (Sensirion, Schweiz), ZMOD 4410 (Renesas, Japan) und der Multigas-Sensor BME 688 (Bosch, Deutschland) verwendet. Zur Charakterisierung wurden diese in eine speziell entwickelte Sensorkammer (siehe Abb. 1, links Seite) integriert und die verdampften Verderbsmarker in definierten Konzentrationen mit Hilfe einer Gasmischanlage (GMA) den Sensoren zugeführt. Die Charakteristika des Ansprechverhaltens der Sensoren können in einem darauffolgenden Schritt für die Entwicklung des kostengünstigen Analysesystems genutzt werden.

Tab. 1: Verderbsmarker, deren Geruchseindrücke nach Leibniz Database und FAU, sowie die an der GMA angebotenen Konzentrationen

Marker	Konzentration	Geruchseindruck	
		Leibniz Database [8]	Nach FAU
3-Methyl-1-butanol	50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb	Malzig	Malzig, nach Lösungsmittel
1-Pentanol	50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb	Fruchtig, ätherisch	Malzig, nach Mandel, nach Lösungsmittel
1-Hexanol	50 ppb, 100 ppb, 200 ppb, 500 ppb	Grasig, nach Marzipan	Nach grünem Apfel, grün, nach Mandel

Methoden und Materialien

Gaschromatographische Analytik

Chemikalien

Dichlormethan (DCM) und Natriumsulfat-Anhydrat wurden bei VWR International GmbH (Deutschland) erworben. Das DCM wurde direkt vor dem Gebrauch destilliert.

Materialien

Frische Rohmilchproben (Gut- und Schlechtmilchproben) wurden als Sammelproben über ein lokales Molkereiunternehmen von umliegende bayerischen Höfen bereitgestellt. Die Differenzierung nach Schlecht- und Gutmilchproben erfolgte durch das Unternehmen anhand interner Qualitätsparameter, u.a. mikrobiologische Kennzahlen und Geruchseindrücke. Die Schlechtmilchproben waren ausschließlich zufällige Befunde. Sowohl in der Molkerei als auch am Lehrstuhl für Aroma- und Geruchsforschung wurden die Rohmilchproben bis zur Analyse bei -20 °C gelagert.

Solvent Assisted Flavour Evaporation (SAFE)

Zur Extraktion der flüchtigen Verderbsmarker wurden die Rohmilchproben mit Dichlormethan im Verhältnis 1:1 für 30 Minuten gerührt. Die entstandene Emulsion wurde im Anschluss in einem SAFE System bei 50 °C und einem Druck von 10^{-4} mbar destilliert. Es erfolgte eine Trennung des Destillats in organische und wässrige Phase, wonach die organische Phase über Natriumsulfat-Anhydrat getrocknet wurde. Eine Aufkonzentrierung wurde mit Vigreux-Destillation und einer Mikrodestillation auf 100 µl durchgeführt [5].

Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektion/-Olfaktometrie (GC-FID/-O)

Die GC-FID/-O-Messungen von 2 µl Probenextrakt erfolgten mittels verschiedener Trace GC Ultra Systeme (Thermo-Fisher Scientific GmbH, Deutschland), welche entweder mit einer DB-FFAP Kapillarsäule (30 m x 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm, Agilent Technologies, USA) oder einer DB-5 Kapillarsäule (30 m x 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm, Agilent Technologies, USA) ausgestattet waren. Ein 1:1-Split am Ende der Säule lässt eine parallele Detektion mittels Flammenionisationsdetektor und Olfaktometrie zu. Folgende Temperaturprogramme wurden zur Analyse verwendet: Bei Messungen mithilfe der DB-FFAP-Säule wurde die Anfangstemperatur von 40 °C für 2 Minuten gehalten. Anschließend wurde die Temperatur um 10 °C/min bis zur Endtemperatur von 240 °C erhöht, welche für 5 Minuten gehalten wurde. Bei Messungen mithilfe der DB-5-Säule wurde die Probe bei 35 °C injiziert.

Nach 5 Minuten wurde die Temperatur mit 6 °C/min auf 100 °C, anschließend mit 10 °C/min auf 300 °C erhöht. Diese wurde für 10 Minuten gehalten. Der Fluss des Heliumträgergases betrug in beiden Fällen konstant 2,5 ml/min.

Hochauflösende Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Zur Identifizierung der das Milcharoma prägenden Aromastoffe in Gutmilch als auch der Verderbsmarker von Schlechtmilch wurden ein MSD Quadrupol System (GC 7890 A gekoppelt mit einem MS5970 C MSD, beide: Agilent Technologies, USA), ausgestattet mit einem MPS 2 Autosampler und einem Kaltaufgabesystem (CIS) 4 (beide von Gerstel GmbH & Co. KG, Deutschland), sowie Xcalibur Data System (Version 1.4, Thermo Electron Corporation/Thermo Scientific) als Datenauswertesoftware verwendet. Für die chromatographische Auftrennung wurde eine DB-FFAP Kapillarsäule (30 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm, Agilent Technologies, USA), oder eine DB-5 (30 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm, Agilent Technologies, USA) verwendet. Die Starttemperatur betrug bei Messungen an der DB-FFAP-Säule 40 °C und wurde für 2 Minuten gehalten. Anschließend wurde der GC-Ofen mit einer Rampe von 8 °C/min auf 240 °C erhitzt und für 10 Minuten gehalten. Bei Verwendung der DB-5-Säule wurde das Ofenprogramm bei 35 °C gestartet und für 5 Minuten gehalten. Der Ofen wurde zuerst auf 200 °C mit 6 °C/min, danach auf 300 °C mit 10 °C/min erhitzt. Die Endtemperatur wurde für 10 Minuten gehalten. Injektionsvolumen war bei beiden Varianten 1 µl und der Gasfluss betrug 1 ml/min.

Charakterisierung der Gassensoren

Sensoren

Zur Entwicklung eines mobilen Analysensystems wurden kommerzielle Gassensoren bezüglich ihres Ansprechverhaltens auf die Verderbsmarker charakterisiert. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse des VOC-Sensors SGP 40 (Sensirion, Schweiz) mit vier verschiedenen Sensorschichten (Schicht 0 - 3) präsentiert. Zusätzlich wurden zwei weitere Sensoren ZMOD 4510 (Renesas, Japan) und BME 688 (Bosch, Deutschland) vermessen. Der ZMOD 4510 wurde ebenfalls zum Erfassen von VOC Signalen eingesetzt. Mit dem BME 688 wurden während der Messung Temperatur, Luftfeuchte und Druck aufgenommen, um die Stabilität dieser Parameter im Messverlauf zu überwachen. Alle drei Sensoren wurden auf eigenen Sensorplatinen integriert und in einer dafür konstruierten Sensorkammer (Abb. 1) vermessen. Die Sensorsteuerung befindet sich auf einer weiteren Platine, welche per USB mit einem Computer (Datenaufzeichnung) verbunden wurde.

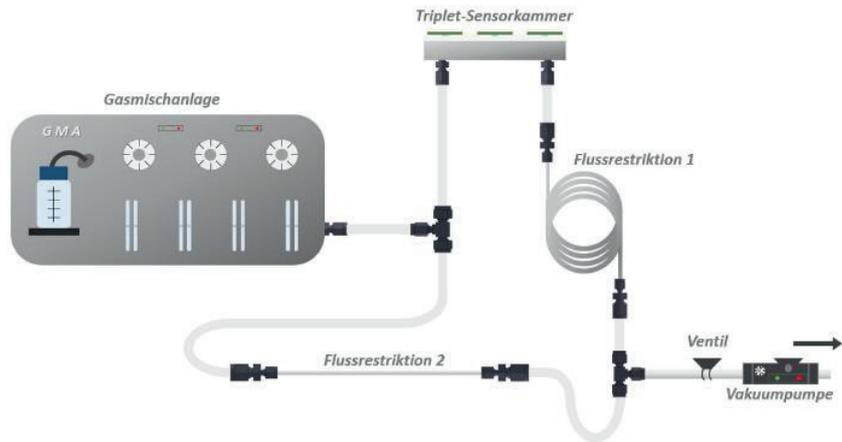
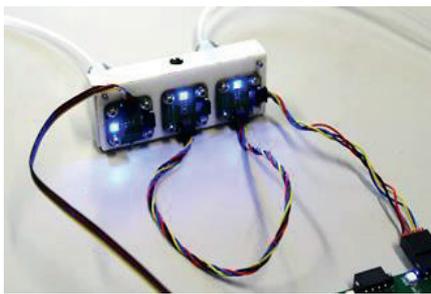


Abb. 1: (Links) Sensorkammer mit eingebauten Sensoren. (Rechts) Skizze gesamter Testaufbau mit Gasmischanlage, Sensorkammer und Restriktionsleitungen.

Sensorkammer und Sensorsteuerung basieren auf Arbeiten von Baur et al. [9]. Der SGP 40 und der ZMOD 4510 wurden zur Steigerung der Empfindlichkeit der Sensoren mit einer in [10] entwickelte Temperaturmodulation betrieben. Dazu wurde für den SGP 40 ein Hochtemperaturplateau von 400 °C (für je 15 Sekunden) abwechselnd mit Niedrigtemperaturplateaus von 150 °C, 200 °C, 250 °C und 300 °C (für je 21 Sekunden) mit einer Gesamtzykluslänge von 144 Sekunden eingestellt, für den ZMOD 4510 wurde ein Hochtemperaturplateau von 300 °C (zu je 15 Sekunden) abwechselnd mit Niedrigtemperaturplateaus von 175 °C, 200 °C, 225 °C und 250 °C (für je 21 Sekunden) eingestellt. Zur Auswertung der so vom SGP 40 und ZMOD 4510 aufgenommenen Daten wurde die MatLab-basierte *open-access* Analytiksoftware DAV3E (Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Messtechnik, Deutschland) genutzt [11].

Charakterisierungssystem

Die Sensorkammer wurde aus Edelstahl gefertigt und besitzt einen gasdurchströmten Kanal mit einem Querschnitt von 1 x 1 mm, in dem die drei Sensoren in Reihe montiert wurden. Damit die Sensorkammer ein möglichst kleines Totvolumen besitzt, wurden die Sensoren in Aussparungen von je 4 x 4 x 1,2 mm platziert. Die Abdichtung erfolgte über eine 3 mm dicke Polytetrafluorethylen- (PTFE) Platte, auf der die Platinen mit einem entsprechenden Anpressdruck aufgeschraubt wurden. Als Gasleitungen wurden handelsübliche 1/8" PTFE-Schläuche verwendet, die über Rohrverschraubungen (Swagelok, USA) aus Edelstahl an die Sensorkammer angeschlossen wurden.

Die Verderbsmarker wurden als flüssige Reinstsubstanzen mit dem Kalibriergasgenerator HovaCAL®

7836-VOC (IAS GmbH, Deutschland) dem Trägergas aus synthetischer Luft durch Verdampfung von präzisen Mengen hinzugefügt. Die entsprechenden Konzentrationen im ppb Bereich wurden durch zusätzliche Verdünnungsstufen mit synthetischer Luft erzeugt. Die Feuchte des Testgases wurde auf 50 % r.F. bei einer Gastemperatur von 23,5 °C eingestellt. Ebenso wurde der Absolutdruck in der Sensorkammer mit Hilfe einer Vakuumpumpe hinter den Restriktionen auf 1013 mbar eingestellt (siehe Abbildung 1, rechte Seite). Um den Gesamtgasfluss des Gasmischers von 1500 Nml/min auf 200 Nml/min durch die Messkammer zu reduzieren, wurden entsprechende Flussrestriktionen, wie in Abbildung 1 zu sehen, in den Aufbau integriert. Zur Flussrestriktion wurden zwei 1/16" Edelstahlrohre mit unterschiedlichen Längen verwendet.

Ergebnisse

Identifizierung von Aromastoffen mittels GC-MS und GC-O

Eine erste Charakterisierung von Aromastoffen, die den Fehlgeruch definieren, konnte durch Messungen mittels GC-MS und GC-O durchgeführt werden. Die Identifizierung erfolgte mittels Geruchseindruck, Retentionsindex nach van der Dool und Kratz [12] auf den zwei verschiedenen Kapillarsäulen, sowie via Massenspektren im Vergleich mit Referenzsubstanzen. Hierbei konnte 3-Methylbutanol in verdorbener Milch identifiziert werden (RI(DB-FFAP): 1198, RI(DB-5); 741).

Abb. 2 zeigt Ausschnitte zweier Chromatogramme, einer Gutmilch (schwarze Linie) und einer bereits verdorbenen Milch (blaue Linie). Wie deutlich zu erkennen zeigt sich die Bildung eines Peaks bei der Retentionszeit 5,62 min im Fall der Schlechtmilchprobe gegenüber der Gutmilchprobe. Dieser Peak entspricht dem 3-Methylbutanol, welches bei verdorbenen Milchproben in höheren Konzentrationen gebildet wird und daher einen der benannten Verderbsmarker darstellt. Die weiteren Verderbsmarker (1-Pentanol und 1-Hexanol) wurden ergänzend aus der Literatur [2, 3] als potentielle Fehlalarmen gewählt.

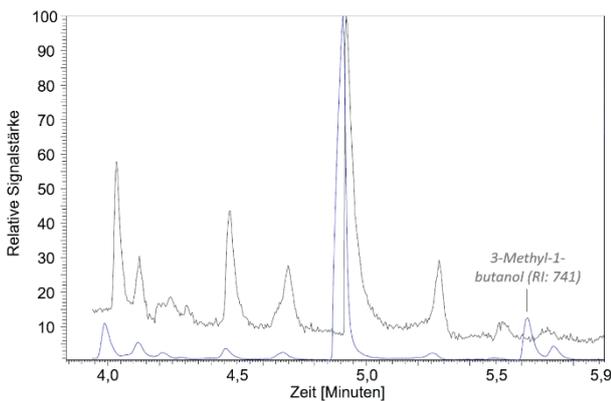


Abb. 2: Chromatogramm der Schlechtmilchmessung (blau) über Gutmilchmessung (schwarz).

Charakterisierung der Sensoren

Zur Auswertung der temperaturzyklischen Daten wurden quasistatische Signale durch Bildung einer Signalkurve auf einem Punkt im Zyklus der Temperaturmodulation erstellt. Dabei wurde beispielhaft die Kurve nach 105 Sekunden Zykluszeit gewählt. Im Zyklusverlauf kann der Verlauf zwischen Hoch- und Niedrigtemperaturphase verfolgt werden (s. Abb. 3).

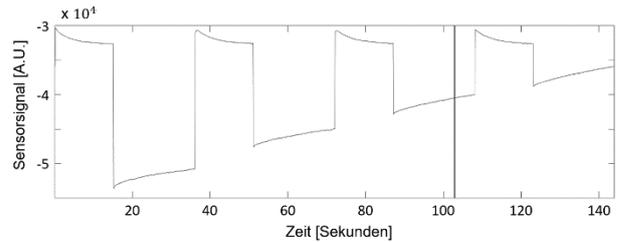


Abb. 3: Sensorantwort in einem Temperaturzyklus mit ausgewähltem Punkt (schwarzer Balken) bei 105 Sekunden.

Der SGP 40 zeigte für die verschiedenen Substanzen ein konzentrationsabhängiges Ansprechverhalten im ppb-Bereich, entsprechend der jeweiligen Sensorschicht (Abb. 4). Dargestellt sind die einzelnen Sensorschichten 0 – 3 mit den jeweils von der Gasmischanlage (GMA) dargereichten Konzentrationen (Balkendiagramme) und der entsprechenden Sensorantwort über der Zeit (Liniendiagramme). Dabei ist zu erkennen, dass unabhängig von der Sensorschicht 3-Methyl-1-butanol das geringste Ansprechverhalten der Sensorschichten hervorrief. Dem gegenüber zeigte 1-Hexanol allgemein das Signal mit der vergleichsweise stärksten Intensität und damit das deutlichste Ansprechverhalten. Im Vergleich zu 1-Pentanol zeigte sich, dass 1-Hexanol ein leicht stärkeres Signal aufwies. So ist für 1-Pentanol im 50 ppb Bereich kaum eine Signalantwort ersichtlich, bei 1-Hexanol hingegen kann ab der 50 ppb Stufe ein Ansprechverhalten beobachtet werden. Ab 100 ppb sind deutliche Sensorantworten für 1-Pentanol und 1-Hexanol zu beobachten. 3-Methyl-1-butanol zeigt dagegen erst bei einer Konzentration von 500 ppb eine eindeutige Sensorantwort. Zwischen den Schichten lässt sich eine Unterscheidung vor allem für das Signal von 3-Methyl-1-butanol feststellen.

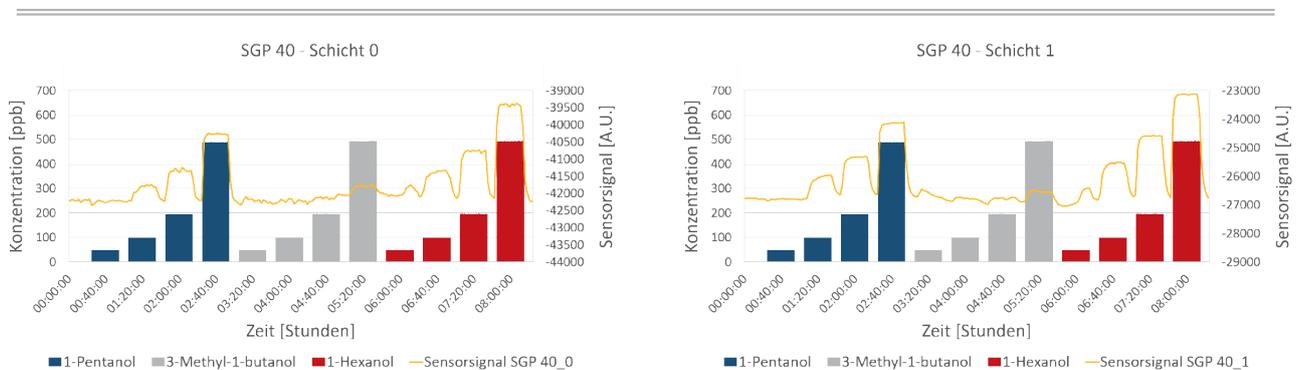


Abb. 4a: Sensorantworten im Quasistatischen Signal der unterschiedlichen Sensorschichten 0 und 1 des SGP 40 gegenüber 1-Pentanol (blau), 3-Methyl-1-butanol (grau) und 1-Hexanol (rot) in der Konzentrationen 50 ppb, 100 ppb, 200 ppb und 500 ppb.

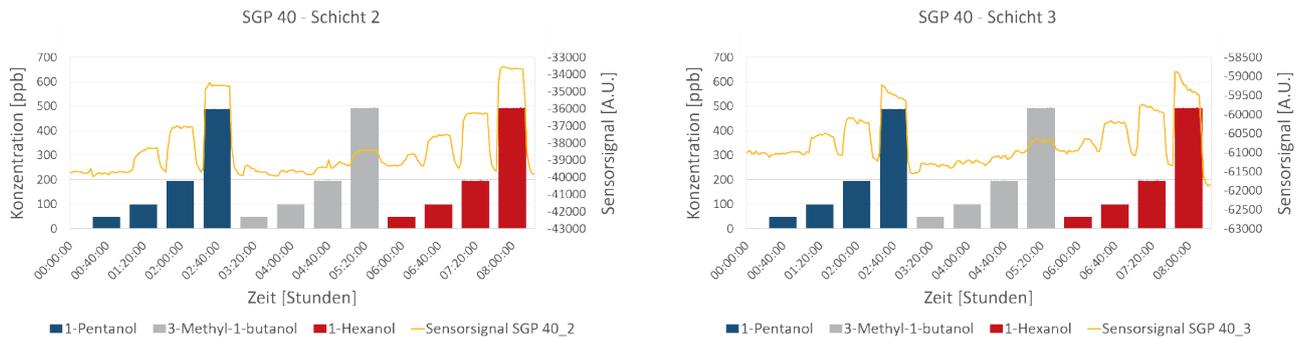


Abb. 4b: Sensorantworten im Quasistatischen Signal der unterschiedlichen Sensorschichten 2 und 3 des SGP 40 gegenüber 1-Pentanol (blau), 3-Methyl-1-butanol (grau) und 1-Hexanol (rot) in den Konzentrationen 50 ppb, 100 ppb, 200 ppb und 500 ppb.

Dabei zeigen Schicht 2 und Schicht 3 ein langsam ansteigendes Signal über die Konzentrationsstufen hinweg. Schicht 2 zeigt generell ein deutlicheres Signal im Verhältnis zu den anderen Schichten. Der verwendete ZMOD 4510 zeigte unter den gewählten Einstellungen keine eindeutige Reaktion und wurde daher nicht näher betrachtet.

Diskussion und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass der verwendete SGP 40 in der Lage ist, auf die ausgewählten Verderbsmarker im ppb Bereich zu reagieren. Für den hier verwendeten ZMOD 4510 konnten mit der eingestellten Temperaturmodulation keine eindeutigen Sensorsignale gemessen werden, weshalb er in diesen Ergebnissen zunächst nicht näher betrachtet wurde. Der BME 688 wurde zur Messung der Temperatur, des Drucks und der Feuchte des Testgases verwendet. Er zeigte einen konstanten Verlauf der eingestellten Parameter im Versuchszeitraum an.

Bei näherer Betrachtung der einzelnen sensitiven Schichten des SGP 40 konnte festgestellt werden, dass diese unterschiedlich auf die einzelnen Reinstoffe reagieren. Vor allem reagierte Schicht 2 deutlich empfindlicher auf die Verderbsmarker gegenüber den anderen Schichten. Dieses differenzielle Verhalten der Schichten kann nun dazu genutzt werden, Einzelsubstanzen zu diskriminieren bzw. komplexe Gasgemische durch maschinelles Lernen zu unterscheiden. Mit Blick auf die Komplexität der Geruchsprofile von frischer und verdorbener Rohmilch, bestehend aus einer Vielzahl an unterschiedlichen volatilen Substanzen, kann dies dazu verwendet werden, die einzelnen Qualitätsstadien der Milch zu unterscheiden. In einem nächsten Schritt werden weitere Verderbsmarker definiert und getestet. Ebenso sollen die Sensorantworten in Bezug auf reale Störgrößen und Querempfindlichkeiten überprüft werden. Dafür wird der jeweilige Verderbsmarker zusammen mit Störgrößen wie z.B.

Spuren von Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid als ubiquitär vorkommende Gase versetzt und gemessen. Zeigen sich auch hier eindeutige Ergebnisse, können die Sensoren an Real Milchproben getestet und entsprechende Modelle zur Detektion des Qualitätszustands entwickelt werden. Gegebenenfalls wird bei Signalüberlagerung dann eine einfache chromatographische Trenneinheit in Form eines kurzen *fused silica* Säulenstücks von wenigen Zentimetern Länge eingebaut werden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsverbunds „SHIELD - Sichere heimische (Bio-)Lebensmittel durch sensorische Detektionsverfahren“ durchgeführt und durch die Bayerische Forschungsförderung gefördert.

Die Vorarbeiten zur Triplet-Sensorkammer wurden vom Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft, Landesentwicklung und Energie im Rahmen des Projektes „Campus der Sinne“ gefördert.

Vielen Dank außerdem für die freundliche Unterstützung des Lehrstuhls für Messtechnik an der Universität des Saarlandes, im Besonderen bei Johannes Amann, bei der Implementierung der Datenauswertung mit dem Programm DAV3E.

Interessenskonflikte

Die Autoren bestätigen hiermit, dass keinerlei Interessenskonflikte bei der Erstellung dieser Arbeit vorlagen.

Literatur

- [1] D. A. Forss, Mechanisms of formation of aroma compounds in milk and milk products, In: *Journal of Dairy Research* (1979), 46, No. 4, S. 691–706.

- [2] C. D. Azzara, L. B. Campbell, in *Developments in Food Science Off-Flavors in Foods and Beverages*, Vol. 28 (Eds: G. CHARALAMBOUS), Elsevier 1992.
- [3] A. Rashid, I. Javed, B. Rasco, S. Sablani, M. Ayaz, M. Ali, M. Abdullah, M. Imran, T. Gondal, M. Afzal, M. Atif, B. Salehi, C. Rodrigues, J. Sharifi-Rad, N. Martins, Measurement of Off-Flavoring Volatile Compounds and Microbial Load as a Probable Marker for Keeping Quality of Pasteurized Milk, In: *Applied Sciences* (2019), 9, No. 5, S. 959.
- [4] G. Zeh, M. Koehne, A. Grasskamp, H. Haug, S. Singh, T. Sauerwald, in *2022 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)*, IEEE 2022.
- [5] W. Engel, W. Bahr, P. Schieberle, Solvent assisted flavour evaporation - a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices, In: *Eur Food Res Technol* (1999), 209, No. 3-4, S. 237–241.
- [6] B. Toso, G. Procida, B. Stefanon, Determination of volatile compounds in cows' milk using headspace GC-MS, In: *Journal of Dairy Research* (2002), 69, No. 4, S. 569–577.
- [7] G. Natrella, G. Gambacorta, M. Faccia, Volatile organic compounds throughout the manufacturing process of Mozzarella di Gioia del Colle PDO cheese, In: *Czech J. Food Sci.* (2020), 38, No. 4, S. 215–222.
- [8] Kreissl J, Mall V, Steinhaus P, Steinhaus M, Leibniz-LSB@TUM Odorant Database, Version 1.2., Leibniz Institute for Food Systems Biology at the Technical University of Munich: Freising, Germany. 2022, <https://www.leibniz-lsb.de/en/databases/leibniz-lsb-tum-odorant-database>.
- [9] T. Baur, C. Schultealbert, A. Schütze, T. Sauerwald, Device for the detection of short trace gas pulses, In: *tm - Technisches Messen* (2018), 85, No. 7-8, S. 496–503.
- [10] T. Baur, A. Schütze, T. Sauerwald, Optimierung des temperaturzyklischen Betriebs von Halbleitersensoren, In: *tm - Technisches Messen* (2015), 82, No. 4, S. 187–195.
- [11] M. Bastuck, T. Baur, A. Schütze, DAV³E – a MATLAB toolbox for multivariate sensor data evaluation, In: *J. Sens. Syst.* (2018), 7, No. 2, S. 489–506.
- [12] H. van den Dool, P. D. Kratz, A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, In: *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY RESEARCH*.